



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 359 017 B1

⑩ DE 689 26 896 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 J 7/04  
C 09 D 183/08

②1	Deutsches Aktenzeichen:	689 26 896.3
⑧6	Europäisches Aktenzeichen:	89 115 809.9
⑧6	Europäischer Anmeldetag:	28. 8. 89
⑧7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	21. 3. 90
④6	Veröffentlichungstag der Patentansprüche in deutscher Übersetzung:	28. 2. 91
⑧7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	31. 7. 96
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	12. 12. 96

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

06.09.88 US 240701

⑦3 Patentinhaber:

Hoechst Celanese Corp., Somerville, N.J., US

⑦4 Vertreter:

Zounek, N., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 65203 Wiesbaden

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, LU, NL

⑦2 Erfinder:

Swofford, Howard Wayne, Taylors South Carolina  
29687, US

⑤4 Extrusionsbeschichtete Laminare aus Polyesterfolie, grundiert mit aminofunktionellen Silanen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 26 896 T 2

DE 689 26 896 T 2

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

### 1) Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft eine orientierte Polyesterfolie, die mindestens einseitig mit einer wasserlöslichen, ein hydrolysiertes aminofunktionelles Silan  
5 enthaltenden Grundierzusammensetzung grundiert ist, welche das Aufextrudieren von anderen polymeren Folienmaterialien, wie z.B. Polyolefinen, auf die Folie erleichtert.

10 Diese Anmeldung ähnelt einer anderen, demselben Rechtsnachfolger übertragenen Anmeldung desselben Erfinders mit dem Titel "Polyester Film Primed With An Aminofunctional Silane, And Film Laminates Thereof" und der europäischen Anmeldenummer 89110443.2, angemeldet am 9. Juni 1989.

### 15 2) Stand der Technik

Orientierte Polyesterfolie, insbesondere biaxial orientierte Folie aus Polyethylenterephthalat (PET), wird in  
20 großem Umfang als Verpackungsmaterial oder als Grundlage für Mikrofilme, reprographische Filme, Farbprüffolien und dergleichen verwendet. Aufgrund ihrer guten optischen Klarheit und Zähigkeit ist sie dafür auch ganz hervorragend geeignet.

Bei einem Hauptverwendungszweck wird PET-Folie in Laminaten mit anderen Polymeren, Papier oder Metallfolien  
25 eingesetzt. Dabei wird auf die PET-Folie häufig Polyethylen oder ein Ethylencopolymer aufextrudiert, um ihr Heißsiegelfähigkeit, Haftvermögen auf einem anderen Material, wie z.B. auf Aluminiumfolie, zusätzliches Volumen (Dicke) oder Steifigkeit oder auch mit PET  
30 alleine nicht erreichbare Eigenschaften zu verleihen.

Leider kann man andere Polymere nicht leicht auf die Oberfläche von PET-Folie aufextrudieren. Im Stand der

Technik sind eine ganze Reihe von die Haftung der Folie auf verschiedenen Materialien verbessernden Grundierungen für die Oberfläche von Polyesterfolien bekannt. Als Beispiele für derartige Beschichtungen seien Zusammen-  
5 setzungen auf der Basis von Vinylidenchloridpolymeren (US-PS 2,698,240) oder wärmehärtbaren Acryl- oder Methacrylpolymeren (US-PS 3,819,773) und dergleichen genannt. Als Klebstoffe zum Laminieren von Polyesterfolien aufeinander oder auf Nylonfolie sind aus den US-PS 3,563,942  
10 und 3,779,993 auch schon bestimmte in Wasser dispergierbare Copolyester bekannt. Gebräuchlicher sind aber lösungsmittelhaltige Polyurethanklebstoffe und Polyethylenimingrundierungen, mit denen jedoch Schwierigkeiten hinsichtlich Lösungsmittellemissionen und Sicherheit  
15 verbunden sind. Daneben wird zur Erzielung guter Haftung zwischen den Extrudaten auch die Koronaentladungsbehandlung, gegebenenfalls in Verbindung mit einer Grundierung, verwendet.

Üblicherweise verfährt der Verarbeiter bei der  
20 praktischen Ausführung des Aufextrudierens so, daß er die vom Hersteller angelieferte PET-Folie koronabehandelt, die koronabehandelte Folie grundiert und nach dem Trocknen der Grundierung ein anderes Polymer auf die Folie aufextrudiert. Dabei bedingt jedoch die Notwendigkeit,  
25 die Folie zu grundieren, einen zusätzlichen Verfahrensschritt, der aufwendige Zusatzeinrichtungen erfordert und die Ausbeuten verschlechtert. Wird dazu eine lösungsmittelhaltige Grundierung benötigt, sind ferner zusätzliche Arbeits- und Umweltschutzeinrichtungen erforderlich  
30 und weitere gesetzliche Auflagen zu beachten.

Aus den obengenannten Gründen wäre es für den Verarbeiter von Vorteil, über eine bereits vorbehandelte oder vorgrundierte, ohne zusätzliche Grundierung oder Koronabehandlung direkt aufextrusionsbeschichtbare Folie  
35 zu verfügen. Zur Ausschaltung der genannten Kosten und Schwierigkeiten ist es außerdem vorteilhaft, die direkt aufextrusionsbeschichtbare Folie durch Behandeln oder Grundieren der Folie in-line, d.h. bei der Herstellung der Folie, herzustellen. Dabei wäre eine Grundierung

ideal, die aus Arbeitssicherheitsgründen auf Wasser basiert, die bei dem zur Verwertung von Produktionsrückständen aus der Herstellung der grundierten Folie wegen der geringen Substanzausnutzung bei einem in-line-Verfahren erforderlichen Vermischen mit Frischpolymer und Neuextrudierung keine übermäßige Vergilbung oder Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften verursacht und die so hart ist, daß sich die Folie, wie für eine direkt aufextrusionsbeschichtbare Folie erforderlich wäre, ohne Verkleben oder Verblocken zu einer Rolle aufwickeln läßt.

Eine direkt durch Aufextrudieren beschichtbare Folie ist bereits aus der US-PS 4,410,600 von P.T. McGrail bekannt. Dort wird eine biaxial orientierte, in-line mit einem vernetzten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer beschichtete PET-Folie beschrieben. Auch die beschichtete Folie muß jedoch vor der Extrudierbeschichtung noch mit einer Koronaentladung behandelt werden.

In der GB-PS 818,176 ist eine Polyesterfolie beschrieben, auf die eine Polyethylenschicht direkt aufextrudiert wird. Dort wird eine Isocyanatgrundierung beschrieben.

Zur Verbesserung der Bindungseigenschaften von Polyethylenfolien und Polyesterfolien kann man bekanntlich auch Silan-Haftvermittler verwenden. Beispielsweise gelang das Laminieren von Polyesterfolien und entweder mit Vinyltrimethoxysilan oder mit Chlorpropyltrimethoxysilan grundierten Polyethylenfolien unter Verwendung eines Schmelzklebstoffs, wie z.B. einem Ethylen-Vinylacetat-Terpolymer oder einem elastomeren Polyester, wie aus E. Plueddemann, "Bonding Through Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1985, bekannt. Ferner wird in der US-PS 4,663,228 die Verwendung von N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, das unter dem Warenzeichen Z-6020 von der Fa. Dow Chemical vertrieben wird, als Grundierung zur Verbesserung der Haftung eines Ionomerharzes (Salz eines Ethylen-Methacrylsäure-Copolymers) auf

- Glas und Polycarbonatfolien beschrieben. Der US-PS 3,477,901 ist eine die Haftung von Polyolefin auf verschiedenen Oberflächen bewirkende Grundierung zu entnehmen, die aus einem Gemisch aus einem Silan und einer
- 5 Monocarbonsäure oder einem anderen Silan besteht. Ähnliche Silane, wie z.B. 3-Aminopropyltrialkoxysilane, verbessern bekanntlich die Haftung zwischen Polyurethanfolien und Glassubstraten, wie der europäischen Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 171,917 zu entnehmen ist.
- 10 Keine dieser bekannten Veröffentlichungen geht auf das Problem der direkten Aufextrudierbarkeit von Folien, insbesondere von Polyesterfolien auf Polyethylen-, Ethylen-Copolymer- und -Ionomer- oder anderen Polymerfolien, ohne zusätzliche Grundierung oder Koronabehand-
- 15 lung ein.

Demgemäß besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine orientierte Polyesterfolie zur bereitzustellen, auf die andere Polymere ohne zusätzliche Grundierungen oder zusätzliche Koronabehandlung direkt auf-

20 extrudiert werden können.

Demgemäß besteht eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine grundierte Polyesterfolie bereitzustellen, deren Produktionsrückstände ohne übermäßige Vergilbung oder Verschlechterung der Eigenschaften des

25 erneut extrudierten Polymers wiederverwendet werden können.

Bei den meisten bekannten Grundierungen werden flüchtige Lösungsmittel eingesetzt, so daß entsprechende Zusatzeinrichtungen zur Handhabung der Lösungsmittel, zum Arbeitsschutz und zur Entsorgung von etwa anfallenden Lösungsmittelresten erforderlich sind.

30

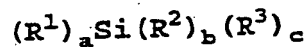
Demgemäß besteht eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine wäßrige Grundierung zur Verfügung zu stellen, die sich in die meisten bestehenden Systeme

aufnehmen läßt, ohne aufwendige Zusatzeinrichtungen erforderlich zu machen.

#### KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

5 Diese und weitere Aufgaben der Erfindung werden nun mit der Bereitstellung einer orientierten Polyesterfolie gelöst, die mit einem hydrolysierten aminofunktionellen Silan grundiert ist, welche das Aufextrudieren von anderen Polymeren auf die Folie erleichtert.

10 Die als Grundierung für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten aminofunktionellen Silane werden im unhydrolysierten Zustand durch die allgemeine Formel

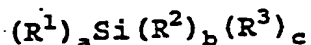


15 dargestellt, worin  $R^1$  eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer primären Aminogruppe,  $R^2$  eine hydrolysierbare Gruppe, wie z.B. eine niedere Alkoxygruppe, eine Acetoxygruppe oder ein Halogenid, und  $R^3$  eine unreaktive, nicht hydrolysierbare Gruppe, wie z.B. eine niedere Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe, bedeutet; wobei (a) größer oder gleich 1; (b) größer oder gleich 1; (c) größer oder gleich null und  $a+b+c=4$  ist.

20 Im allgemeinen hydrolysiert man das Aminosilan in Wasser und bringt es nach einem herkömmlichen Verfahren, wie z.B. durch Sprüh- oder Walzenbeschichtung, auf eine oder mehrere Seiten der orientierten Polyesterfolie auf. Nach dem Trocknen der Silangrundierung kann man auf die Polyesterfolie leicht ein oder mehrere Polymere aufextrudieren. Dies kann nach einem beliebigen herkömmlichen Verfahren erfolgen. Dabei dient die Grundierung dazu, die Polyesterfolie an das Extrudat zu binden, so  
30 daß ein Laminat entsteht.

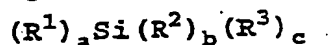
Im weitesten Sinne betrifft die Erfindung eine orientierte Polyesterfolie, die eine ein direktes Aufextrudieren eines oder mehrerer Polymere auf die Folie ermöglichende Menge an Grundierung enthält, wobei die Grundierung im

unhydrolysierten Zustand durch die allgemeine Formel



dargestellt wird, worin  $R^1$  eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer primären Aminogruppe,  $R^2$  eine hydrolysierbare Gruppe und  $R^3$  eine unreaktive, nicht hydrolysierbare Gruppe bedeutet; wobei (a) größer oder gleich 1; (b) größer oder gleich 1; (c) größer oder gleich null und  $a+b+c=4$  ist.

Erfindungsgegenstand im weitesten Sinne ist auch ein Laminat aus einer orientierten Polyesterfolie, einer Grundierung und einem oder mehreren direkt aufextrudierten Polymeren, wobei die Grundierung im unhydrolysierten Zustand durch die allgemeine Formel

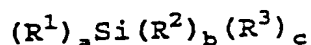


dargestellt wird, worin  $R^1$  eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer primären Aminogruppe,  $R^2$  eine hydrolysierbare Gruppe und  $R^3$  eine unreaktive, nicht hydrolysierbare Gruppe bedeutet; wobei (a) größer oder gleich 1; (b) größer oder gleich 1; (c) größer oder gleich null und  $a+b+c=4$  ist.

#### NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

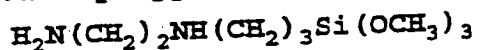
Silane sind nach Hydrolyse in Wasser löslich oder dispergierbar, darunter sind aminofunktionelle Silane besonders gut in Wasser löslich. Es wurde gefunden, daß Aminosilane auf Polyesterfolie aufextrudierten Polymeren ohne weitere Grundierung oder Koronabehandlung gutes Haftvermögen verleihen. Produktionsrückstände der mit einem Aminosilan grundierten Polyesterfolie können dabei wiederverwendet werden.

Die als Grundierung für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten aminofunktionellen Silane werden im unhydrolysierten Zustand durch die allgemeine Formel



dargestellt, worin  $R^1$  eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer primären Aminogruppe,  $R^2$  eine hydrolysier-

5 bare Gruppe, ausgewählt aus einer niederen Alkoxygruppe mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen, einer Acetoxygruppe oder einem Halogenid, und  $R^3$  eine unreaktive, nicht hydrolysierbare Gruppe, ausgewählt aus einer niederen Alkylgruppe mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen oder einer Phenylgruppe, bedeutet; wobei (a) größer oder gleich 1; (b) größer oder gleich 1; (c) größer oder gleich null und  $a+b+c=4$  ist. Beispiele für dieser Formel gehorchende Aminosilane sind N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltri-  
10 methoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 4-Aminobutyltriethoxysilan, 4-Aminobutyldimethylmethoxysilan und p-Aminophenyltrimethoxysilan. Als Silan bevorzugt ist N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan mit der Formel:



15 Das hydrolysierte Aminosilan wird aus wäßriger Lösung in einer geeigneten Stufe entweder während der Herstellung der Folie, d.h. vor oder bei dem Verstrecken, oder auch nach Fertigstellung der Folie auf diese aufgetragen. Die erhaltene grundierte Polyesterfolie haftet an extrudier-  
20 beschichteten polymeren Folien.

Die Herstellung der Grundierformulierung erfolgt durch Mischen des Aminosilans mit Wasser bei einem Gehalt von etwa 0,2 bis etwa 6 Gewichtsprozent. Gegebenenfalls kann man zur Erleichterung der Hydrolyse eine schwache Säure,  
25 wie z.B. Essigsäure, zusetzen. Dabei wird mindestens eine der hydrolysierbaren Gruppen des Silans zu einer Silanolgruppe (SiOH) hydrolysiert. Das Produkt der Hydrolyse des Aminosilans hat vermutlich eine teilhydrolysierte, cyclische Struktur, wobei die Aminogruppe wahrscheinlich  
30 ionische Bindungen zum Siliciumteil des Moleküls eingeht. Somit kann sich der Begriff hydrolysiert hier auch auf derartige teilhydrolysierte Strukturen beziehen.

Zwar ist als Polyesterfolie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung Polyethylenterephthalat bevorzugt, jedoch  
35 ist die Erfindung gleichermaßen auch auf Folien auf der Basis eines kristallisierbaren Polyesters, wie er bei der Polykondensation eines Glykols, wie z.B. Ethylenglykol



oder Butandiol und deren Gemischen mit Terephthalsäure oder Gemischen von Terephthalsäure mit anderen Dicarbonsäuren, wie z.B. Isophthalsäure, Diphensäure oder Sebacinsäure oder deren Polyester bildenden Äquivalenten entsteht, wobei diese Polyester nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Auch kann die Folie nach gut bekannten Verfahren und unter Verwendung von gut bekannten Vorrichtungen hergestellt werden.

10 So kann man den Polyester beispielsweise aufschmelzen und als amorphe Folie auf eine hochglanzpolierte rotierende Auftragwalze zu einer Vorfolie des Polymers extrudieren. Die Folie wird dann in einer Richtung gestreckt, und zwar bei einer uniaxial orientierten Folie entweder in Extrusionsrichtung (längs) oder senkrecht dazu (quer) und  
15 bei einer biaxial orientierten Folie in zwei Richtungen, d.h. sowohl in Längs- als auch in Querrichtung. Beim ersten Strecken, das der Folie Festigkeit und Zähigkeit verleiht, kann um etwa das 3,0- bis 5,0fache gestreckt werden.

20 Die in Form einer wäßrigen Lösung vorliegende erfindungsgemäße Grundierung aus hydrolysiertem Aminosilan kann inline während einer von drei Stufen der Folienherstellung erfolgen, und zwar in der Stufe vor dem Strecken zum Zeitpunkt zwischen dem Vergießen der amorphen Folie und  
25 dem ersten Strecken, wie es beispielsweise in der GB-PS 1,411,564 beschrieben ist, zwischen den Streckstufen im Anschluß an das uniaxiale Strecken, aber vor dem biaxialen Strecken, wie es beispielsweise in der US-PS 4,214,035 beschrieben ist, oder nach der Streckstufe im  
30 Anschluß an das biaxiale Strecken, jedoch vor dem Aufwickeln der Folie. In der Regel reicht die der Folie während des Streckens oder den abschließenden Konditionierstufen zugeführte Wärme zur Vertreibung von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen und zur Trocknung  
35 der Grundierung aus. Würde die Grundierung erst im Anschluß an derartige Heizschritte aufgebracht, wäre ein separater Trocknungsschritt erforderlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform bringt man die Grundierung nach dem uniaxialen Strecken der Folie, das heißt nach dem Strecken der Folie in einer Richtung, aber vor dem Strecken der Folie in einer dazu orthogonalen Richtung, auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Polyesterfolie vor dem Grundieren zunächst in Längsrichtung gestreckt. Hierbei wird die Folie nach dem Längsstrecken nach einem der auf diesem Gebiet angewendeten, gut bekannten Verfahren grundiert. Das Grundieren kann beispielsweise durch Walzenbeschichtung, Sprühbeschichtung, Schlitzgießerauftrag oder Tauchbeschichtung erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform grundiert man die Polyesterfolie mittels Gravurwalzen. Vor dem Grundieren unterzieht man die uniaxial gestreckte Folie eventuell auch noch in bekannter Weise einer Koronabehandlung in einer Koronaentladevorrichtung. Durch die Koronabehandlung wird die Hydrophobizität der Oberfläche der Polyesterfolie verringert, so daß die wäßrige Grundierung die Oberfläche besser benetzen kann, wodurch sich die Haftung der Grundierung an der Oberfläche verbessert.

Das erfindungsgemäße hydrolysierte Aminosilan wird als wäßrige Lösung mit einer Konzentration von etwa 0,2 bis etwa 6 Gewichtsprozent an hydrolysiertem Aminosilan auf die Folie aufgebracht. Danach gibt man zur Erleichterung der Hydrolyse etwa 0,2 Gewichtsprozent einer schwachen Säure, wie z.B. Essigsäure, Phosphorsäure oder dergleichen, zu. Die Konzentration an hydrolysiertem Aminosilan liegt bevorzugt im Bereich von etwa 0,25 bis 2,5 Gewichtsprozent. Die bevorzugte Konzentration ist so bemessen, daß sich eine Endschichtdicke der trockenen Grundierung von etwa 0,5 mg/m<sup>2</sup> ergibt. Bringt man die Grundierung off-line (das heißt in einem separaten Beschichtungsvorgang nach Fertigstellung der Folie) auf, kann das Schichtgewicht aber auch wesentlich höher sein, wobei mit Trockenschichtgewichten von 49 mg/m<sup>2</sup> oder mehr gute Ergebnisse erzielt wurden.

Die erfindungsgemäße Grundierung kann ein- oder beidseitig auf die Folie aufgebracht werden; jedoch ist es auch möglich, eine Seite mit der Grundierung und die gegenüberliegende Seite mit einer anderen Beschichtung zu versehen, wie z.B. mit einer warmhärtbaren Acryl- oder Methacrylbeschichtung gemäß US-PS 4,214,035. Die Grundierung kann auch über einer anderen, schon auf der Oberfläche der Folie vorliegenden Grundierung aufgetragen werden, an welcher sie haftet, wie z.B. über einer warmhärtbaren Acrylschicht, wie in US-PS 3,819,773 beschrieben.

Die Grundierzusammensetzung kann zusätzlich noch weitere Bestandteile enthalten, sofern diese die haftvermittelnde Wirkung des hydrolysierten Aminosilans nicht beeinträchtigen. Dazu gehören z.B. geringe Mengen an kolloidalem Siliciumdioxid, Farbstoffen, den pH-Wert regulierenden Mitteln, Netzmitteln und dergleichen. Die Grundierung liegt auf der Folienoberfläche als kontinuierliche Schicht vor, wobei unter diesen Begriff auch Grundierungen mit Inselstruktur oder voneinander getrennten Schichtbereichen fallen sollen.

Die Produktionsrückstände der erfindungsgemäß grundierten Folien können zerkleinert und mit frischem Polyester gemischt, erneut aufgeschmolzen und zur Herstellung von orientierter Folie erneut extrudiert werden. Selbst die so hergestellten Folien, die beträchtliche Mengen an wiederverwendetem grundiertem Ausschuß enthalten, zeigen nur eine sehr geringfügige, auf diese Verunreinigung durch die Grundierung zurückzuführende Verschlechterung ihrer physikalischen Eigenschaften und auch nur eine geringe Verfärbung. Somit bietet die erfindungsgemäße grundierte Folie dem Folienhersteller einen wirtschaftlichen Vorteil gegenüber vielen anderen grundierten Folien, wie z.B. gegenüber mit vinylidenchloridhaltigen Polymeren grundierten Folien, wie in den US-PS 2,627,088 und 2,698,240 beschrieben, die bei der den obigen Angaben entsprechenden Wiederverwendung zum Abbau und zur Verfä-

bung neigen.

5 Lamine lassen sich nach dem gut bekannten Verfahren der Extrudierbeschichtung erzeugen, bei dem eine geschmolzene Polymerfolie kontinuierlich auf der grundierten Seite einer bewegten Folienbahn abgeschieden wird. Nach dem Extrudierbeschichtungsverfahren lassen sich leicht Lamine von Polyestern mit Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und anderen Polymeren herstellen.

10 Eine mit Polyethylen extrudierbeschichtete PET-Folie besitzt besonders brauchbare Eigenschaften, wie z.B. gute Heißsiegelfähigkeit und gute Haftung auf anderen Materialien wie Aluminiumfolie. Beim Aufextrudieren des Polyethylen auf die PET-Folie reagiert die Aminogruppe der  
15 Grundierung vermutlich mit dem erwärmten, oxidierten Polyethylen, so daß die Grundierung fest an das Polyethylen gebunden wird.

Die Dicke der zur erfindungsgemäßen Verwendung geeigneten Polyesterfolie liegt im allgemeinen im Bereich von etwa  
20 6 bis etwa 250  $\mu\text{m}$  oder darüber.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### FOLIENHERSTELLUNG

25 N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (AE-APTMS) (von der Fa. Dow Corning unter der Bezeichnung Z-6020 und von der Fa. Union Carbide unter der Bezeichnung A-1120 vertrieben) bzw. N-3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) wurden in gewöhnlichem Leitungswasser in einer Konzentration von etwa 0,25 bis 1,5 Gewichtsprozent AE-APTMS  
30 (bzw. eines anderen Aminosilans, falls angegeben) dispergiert. Zur Erleichterung der Hydrolyse wurden 0,2 Gewichtsprozent Essigsäure zugesetzt.

Polyethylenterephthalat-Polymer wurde aufgeschmolzen und durch eine Breitschlitzdüse auf eine bei einer Temperatur von etwa 20°C gehaltene Auftragwalze extrudiert. Die Schmelze verfestigte sich zu einer Vorfolie. Diese wurde  
5 bei einer Temperatur von etwa 80°C mit einem Streckverhältnis von etwa 3,5 zu 1 in Längsrichtung gestreckt.

Die längsgestreckte Folie wurde in einer Koronaentladevorrichtung koronabehandelt und anschließend nach dem Reversgravurverfahren mit der oben hergestellten Lösung  
10 des hydrolysierten Aminosilans grundiert.

Die längsgestreckte, koronabehandelte und grundierte Folie wurde bei einer Temperatur von etwa 100°C getrocknet. Danach wurde die Folie in einem Streckverhältnis von 3,9 zu 1 zu einer biaxial gestreckten Folie quer-  
15 gestreckt. Die Dicke der gestreckten Folie betrug etwa 12 µm bis etwa 75 µm. Anschließend wurde die biaxial gestreckte Folie bei maximal 230°C thermofixiert.

Das Trockengewicht der grundierten Folie betrug etwa 2,5 mg/m<sup>2</sup> Folie.

20

#### BEISPIELE 1 - 8

Wie unter FOLIENHERSTELLUNG beschrieben wurde 12 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie hergestellt und grundiert. Die Folie wurde mit einer wäßrigen Grundierung aus einem Aminosilan beschichtet, wie in Tabelle 1 gezeigt. Für  
25 jede Beschichtungsformulierung wurde eine 30 m Folie enthaltende Verbundwerkstoffrolle hergestellt, die durch einen Extrudierbeschichter geführt und mit etwa 25 µm Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) (Harz der Fa. USI mit einem Schmelzindex von 14) beschichtet wurde. Dabei  
30 betrug die Schmelzetemperatur 325°C und die Düsenhöhe über der Folie etwa 200 mm. Es wurde nicht zusätzlich koronabehandelt oder grundiert.

TABELLE 1

<u>Folie</u>	<u>Grundierungs-</u> <u>formulierung</u> <u>(Gew.-%)</u>	<u>Grundierungs-</u> <u>gewicht</u> <u>(mg/m<sup>2</sup>)</u>
Beispiel 1	Nicht grundier- ter Vergleich	-
Beispiel 2	0,25% AE-APTMS*	1,3
5 Beispiel 3	0,5% AE-APTMS*	2,7
Beispiel 4	1,0% AE-APTMS*	5,4
Beispiel 5	1,5% AE-APTMS*	8,0
Beispiel 6	0,5% APTMS**	2,0
Beispiel 7	1,0% APTMS**	4,0
10 Beispiel 8	1,5% APTMS**	6,0
* AE-APTMS bedeutet N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltri- methoxysilan		
** APTMS bedeutet 3-Aminopropyltrimethoxysilan		

15 Die Haftfestigkeit des Polyethylens auf der nicht grun-  
dierten Vergleichsprobe aus Beispiel 1 betrug nach den  
ASTM-Prüfungen D882 und E4 16 mN/mm. Die Haftung des  
Polyethylens auf den Folien der Beispiele 2-8 war so gut,  
daß die beiden Schichten zur Durchführung eines Schälver-  
suchs gar nicht auseinandergezogen werden konnten. An der  
20 PET-LDPE-Grenzfläche konnte weder mit heißem Wasser noch  
mit heißem Toluol oder Tetrahydrofuran eine Trennung  
erzielt werden. Die Haftung war sowohl mit APTMS (3-  
Aminopropyltrimethoxysilan) als auch mit AE-APTMS (N-2-  
aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan) hervorragend.

25

BEISPIELE 9 - 28

Wie unter FOLIENHERSTELLUNG beschrieben wurde 12 µm dicke  
Polyethylenterephthalatfolie hergestellt und grundiert.  
Die Folie wurde mit einer wäßrigen Grundierung aus einem  
Aminosilan beschichtet, wie in Tabelle 2 gezeigt. Für

jede Beschichtungsformulierung wurde eine 30 m Folie enthaltende Verbundwerkstoffrolle hergestellt, die durch einen Extrudierbeschichter geführt und mit etwa 19  $\mu\text{m}$  des Ionomerharzes SURLYN® 1652 beschichtet wurde. Dabei  
5 betrug die Schmelzetemperatur 307°C. Die Hälfte jeder Probe wurde vor dem Extrudierbeschichten mit 2,5 kVA koronabehandelt, wohingegen die andere Hälfte unbehandelt blieb. Auf eine weitere Verbundwerkstoffrolle aus der gleichen Folie wurden 19  $\mu\text{m}$  Norchem 1014, ein Harz aus  
10 Polyethylen niedriger Dichte, bei 330°C aufextrudiert. Wie bei SURLYN® wurde eine Hälfte jeder Probe koronabehandelt, die andere dagegen nicht. Die Schälfestigkeit wurde mit einer Instron-Prüfmaschine nach ASTM D882 und E-4 bestimmt. (Während des Extrudierbeschichtens wurde  
15 durch Einlegen von Streifen aus unbehandeltem Polyester zwischen den Enden der Schichten für einen nichthaftenden Abschnitt gesorgt, an dem die beiden Schichten für die Schälprüfung voneinander getrennt werden konnten.)

TABELLE 2

	<u>Folie</u>	<u>Grundierungs-</u> <u>formulierung</u> <u>(Gew.-%)</u>	<u>Korona</u>	<u>Haftfestigkeit</u> <u>(mN/mm)</u>	
				<u>SURLYN®</u>	<u>LDPE</u>
	Beispiel 9	0,25% AE-APTMS	JA	458	215
	Beispiel 10	0,25% AE-APTMS	NEIN	497	213
5	Beispiel 11	0,50% AE-APTMS	JA	380	250
	Beispiel 12	0,50% AE-APTMS	NEIN	744	238
	Beispiel 13	1,00% AE-APTMS	JA	424	215
	Beispiel 14	1,00% AE-APTMS	NEIN	424	227
	Beispiel 15	1,50% AE-APTMS	JA	438	247
10	Beispiel 16	1,50% AE-APTMS	NEIN	445	249
	Beispiel 17	0,25% APTMS	JA	558	224
	Beispiel 18	0,25% APTMS	NEIN	506	250
	Beispiel 19	0,50% APTMS	JA	392	219
	Beispiel 20	0,50% APTMS	NEIN	548	207
15	Beispiel 21	1,00% APTMS	JA	277	215
	Beispiel 22	1,00% APTMS	NEIN	313	226
	Beispiel 23	1,50% APTMS	JA	340	292
	Beispiel 24	1,50% APTMS	NEIN	383	222
	Beispiel 25	Copolyester*	JA	180	77
20	Beispiel 26	Copolyester*	NEIN	3,1	14
	Beispiel 27	Nicht grund.	JA	184	180
	Beispiel 28	Nicht grund.	NEIN	1,75	19
	* Mit einem in Wasser dispergierbaren Copolyester gemäß US-PS 4,493,872 grundierte Folie				
25	Bei der nicht grundierten PET-Folie und bei der mit dem Copolyester grundierten Folie ist vor dem Extrudier- beschichten eine Koronabehandlung erforderlich, um etwas				

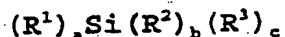


Haftung von SURLYN® 1652 und Norchem® 1014 auf der Polyesterfolie zu erreichen. Jedoch war die Haftung auf der nicht grundierten PET-Folie und der mit Copolyester grundierten Folie selbst nach der Koronabehandlung nicht so gut wie die auf der mit Aminosilan grundierten Folie. Außerdem war eine Koronabehandlung im Fall der mit Aminosilan grundierten Folie nicht erforderlich und ergab keinen Unterschied bei der Haftung. Die Haftung war sowohl bei AE-APTMS als auch bei APTMS schon bei einer Konzentration von 0,25 Gewichtsprozent gut.

## Ansprüche

## 1. Verbundfolie aus:

einer mindestens einseitig grundierten orientierten Polyesterfolie, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierung aus dem getrockneten Rückstand einer hydrolysierten Aminosilanverbindung, die im unhydrolysierten Zustand die Formel:



besitzt, worin  $R^1$  eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer primären Aminogruppe,  $R^2$  eine hydrolysierbare Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer niederen Alkoxygruppe mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen, einer Acetoxygruppe und einer Halogenidgruppe, und  $R^3$  eine unreaktive, nicht hydrolysierbare Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer niederen Alkylgruppe mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen und einer Phenylgruppe, bedeutet; wobei (a) größer oder gleich 1; (b) größer oder gleich 1; (c) größer oder gleich null und  $a+b+c=4$  ist, besteht und zur Verbesserung der Haftung eines oder mehrerer extrusionsbeschichteter Polymere auf der Polyesterfolie in einer Menge von 0,5 bis 100 mg/m<sup>2</sup> Folienoberfläche, bezogen auf Trockensubstanz, vorliegt; und

einer aufextrudierten, auf der grundierten Seite der Folie haftenden Schicht aus einem anderen Polymer, ausgewählt aus Polyester, Copolyester, Polyolefin, Polyamid, Ethylenvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat.

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbare Gruppe ( $R^2$ ) Alkoxy aus der Gruppe Methoxy oder Ethoxy bedeutet.

3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aminofunktionelle Gruppe ( $R^1$ ) aus der Gruppe primäre Aminogruppe, Diamin oder Triamin ausgewählt ist.

4. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminosilan aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-

Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan und N-Bis-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, ausgewählt ist.

- 5    5.    Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der orientierten Polyesterfolie um biaxial orientiertes Polyethylenterephthalat handelt.
- 10    6.    Folie nach Anspruch 5, hergestellt durch Schmelzextrudieren einer im wesentlichen amorphen Polyesterfolie und anschließendes Orientieren der Folie durch aufeinanderfolgendes Strecken in zwei Richtungen sowie Thermofixieren der Folie, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierung als wäßrige Lösung vor dem Strecken in einer Richtung oder nach dem Strecken in einer Richtung, aber vor dem Strecken in einer dazu senkrechten Richtung oder nach dem Strecken in zwei Richtungen auf die Folie aufgebracht wird.
- 15    7.    Folie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie vor dem Aufbringen der Grundierung einer Koronaentladungsbehandlung unterzogen wird.
- 20    8.    Folie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierung nach dem Strecken in eine Richtung, aber vor dem Strecken in einer dazu senkrechten Richtung aufgebracht wird.
- 25

BEST AVAILABLE COPY